

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-156936

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

B29C 55/14
C08J 5/18
C08L 79/08
// B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 10-211402

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1998

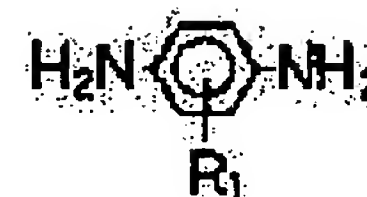
(72)Inventor : OKADA YOSHIFUMI
ONARI YOSHIHIDE
MIZUGUCHI HISANORI
HAZAMA JIYUNICHI

(54) MANUFACTURE OF POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize the dimensional change of a film before and after etching when a flexible printed circuit board is manufactured by specifying the ratio of the coefficient of linear expansion of the film in a mechanical feed direction and the coefficient of linear expansion of the film in an orthogonal direction with the mechanical feed direction, the coefficient of linear expansion in the mechanical feed direction within the range of specific temperatures and the components of diamine.

SOLUTION: The ratio (a/b) of the coefficient of linear expansion (a) of the film in a mechanical feed direction (MD direction) and the coefficient linear expansion (b) of the film in an orthogonal direction (TD direction) with the mechanical feed direction is 0.3 or more and at most, 1.0. In addition, the coefficient of linear expansion in the MD direction within the range or 100-200° C is $0.4-2.0 \times 10^{-5}^{\circ} \text{C}^{-1}$. Further, when manufacturing the polyimide film, 90 mol.% or more of the diamine component containing 4,4'-diaminodiphenyl ether and an aromatic diamine represented by formula are contained as the diamine component. In the formula, R₁ is a hydrogen atom or a univalent substituting group. Besides, when manufacturing the film, it is stretched by a factor of 1.0-1.5 in the MD direction of the film and by a factor of 0.5-0.99 in the TD direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3066489

[Date of registration]

19.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Japanese Unexamined Patent Publication
No. 156936/1999 (Tokukaihei 11-156936)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See also the attached English Abstract.

[0021]

As described above, the film can be made anisotropic, that is, linear expansion coefficient of the film can be different in the MD direction and in the TD direction, if the film is drawn at a draw ratio of 1.0 to 1.5, preferably 1.1 to 1.4, further preferably 1.1 to 1.3 in the MD direction and the film is drawn at a draw ratio of 0.5 to 0.99, preferably 0.6 to 0.9, further preferably 0.6 to 0.8 in the TD direction while the film is produced.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-156936

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 2 9 C 55/14

B 2 9 C 55/14

C 0 8 J 5/18

C F G

C 0 8 J 5/18

C F G

C 0 8 L 79/08

C 0 8 L 79/08

Z

// B 2 9 K 79:00

B 2 9 L 7:00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-211402

(62)分割の表示

特願平2-132068の分割

(22)出願日

平成2年(1990)5月21日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 岡田 好史

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学
工業株式会社滋賀工場内

(72)発明者 大成 義秀

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学
工業株式会社滋賀工場内

(72)発明者 水口 寿則

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学
工業株式会社滋賀工場内

(74)代理人 弁理士 楠本 高義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

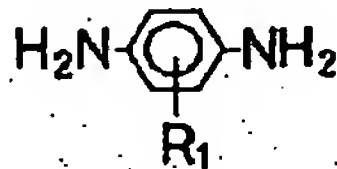
【課題】 ポリイミドフィルムの製造方法に関し、特に寸法安定性に優れ、フレキシブルプリント配線板用ベースフィルムに適したポリイミドフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 フィルムの機械系送り方向と、それに直交する方向の線膨張係数の比を所定の範囲内に異ならしむ特定構造のポリイミドフィルムを製造することにより、フレキシブルプリント配線板の製造工程におけるエッチング工程前後の寸法変化が小さく特に高密度実装用フレキシブルプリント配線板用フィルムのベースフィルムとして非常に有用なポリイミドフィルムを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムの機械的送り方向の線膨張係数(a)と該機械的送り方向と直交する方向の線膨張係数(b)の比(a/b)が0.2以上1.0未満であり、100℃～200℃の範囲における前記機械的送り方向の線膨張係数が $0.4 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、かつ、ジアミン成分として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び一般式化1

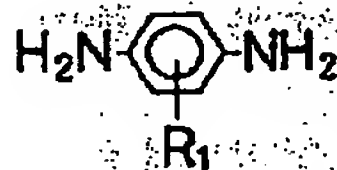
【化1】



(R₁は、水素原子または1価の置換基である。)で表される芳香族ジアミンを含むジアミン成分より得たフィルムを機械的送り方向に1.0～1.5倍に延伸し、且つ該機械的送り方向と直交する方向に0.5～0.99倍に延伸することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項2】 前記ポリイミドフィルムの製造方法において、ジアミン成分として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び一般式化2

【化2】



(R₁は、水素原子または1価の置換基である。)で表される芳香族ジアミンを含むジアミン成分を90モル%以上含有することを特徴とする、請求項1に記載するポリイミドフィルムの製造方法。

【0000】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリイミドフィルムの製造方法に関し、特に、寸法安定性に優れ、フレキシブルプリント配線板用ベースフィルムに適したポリイミドフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクスの技術分野においては、益々高密度実装の要求が高くなり、それに伴いフレキシブルプリント配線板(以下、FPCという)を用いる技術分野においても、高密度実装の要求が高くなってきている。FPCの製造工程において、寸法変化が大きい工程はエッチング工程の前後であり、この工程の前後においてFPCの寸法変化が小さいことが高密度実装をするために要求されている。

【0003】従来より、FPC用ベースフィルムとしてポリイミドフィルムが用いられており、そのうちハンドリングに優れ、フレキシビリティに富んだポリイミドフィルムは弾性率が小さく線膨張係数が大きいため、高密度実装の要求に十分応えられるものではなかった。一方、線膨張係数が小さく、弾性率が大きいポリイミドも

合成できるが、フレキシビリティは非常に劣っていて、FPCとして使用することができなかった。また、特開昭61-296034号公報によれば、フィルムを延伸することによって寸法安定性(低熱収縮率、低線膨張係数)に優れたポリイミドフィルムを得ているが、十分な伸び等の機械的物性が得られていない。

【0004】FPCの製造はロールトゥロールで行われており、ロールに巻き取られているFPC用ベースフィルムと銅箔がそれぞれ引き出されて加熱してラミネートされている。このため、ベースフィルムと銅箔にはフィルム(銅箔)がロールによって送られる送り方向、すなわち機械的送り方向(以下、MD方向という)にテンションがかけられており、その状態でFPCが製造されている。

【0005】ベースフィルムについて考察すると、MD方向に関しては、ベースフィルムにはテンションによるフィルムの伸びとラミネート時に加えられる熱による熱膨張のための伸びが与えられる。一方、このテンションによりフィルムがMD方向に伸ばされた分、フィルムの機械的送り方向と直交する方向(以下、TD方向という)にフィルムが縮むという現象がおこり、TD方向に関しては、縮みが与えられる。

【0006】他方、銅箔について考察すると、銅箔は弾性率が非常に大きいため、通常のFPCの製造工程で加えられるテンションでは銅箔はほとんど変形しない。銅箔が変形させられるのは、ラミネート時に加えられる熱による熱膨張だけであり、銅箔にはMD方向とTD方向に熱膨張による伸びが与えられる。

【0007】したがって、MD方向に関しては、テンションによるフィルムの伸びとフィルムの熱膨張による伸びの和が銅箔の熱膨張による伸びと等しければ歪が相殺されることになる。また、TD方向に関しては、テンションによりMD方向に延伸されることによるフィルムの縮みと熱膨張による伸びの和が銅箔の熱膨張による伸びと等しければ歪は相殺されることになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ベースフィルム及び銅箔は等方的に製造されており、ベースフィルムと銅箔がラミネートされたFPCはTD方向に大きな歪を持ったままベースフィルムが銅箔に固定されることになる。そのため、パターンを形成するためにエッチングにより銅箔を除去したとき、固定された歪が解消されるためエッチング前後で大きな寸法変化がおこり、高密度実装を行うことができなくなるという問題が生じていた。

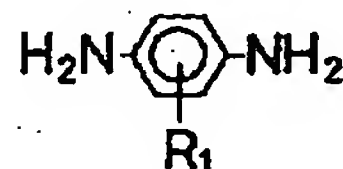
【0009】そこで、本発明者らは、FPC製造工程におけるエッチング工程前後の寸法変化が非常に小さい樹脂フィルム、特にポリイミドフィルムを製造することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係るポリイミドフィルムの製造方法の要旨とするところは、フィルムの機械的送り方向の線膨張係数(a)と該機械的送り方向と直交する方向の線膨張係数(b)の比(a/b)が0.2以上1.0未満であり、100℃～200℃の範囲における前記機械的送り方向の線膨張係数が $0.4 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、かつ、ジアミン成分として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び一般式化3

【0011】

【化3】

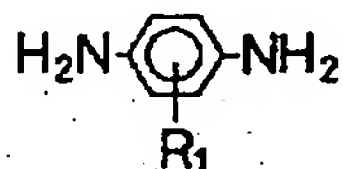


【0012】(R₁は、水素原子または1価の置換基である。)で表される芳香族ジアミンを含むジアミン成分より得たフィルムを機械的送り方向に1.0～1.5倍に延伸し、且つ該機械的送り方向と直交する方向に0.5～0.99倍に延伸することにある。

【0013】また、前記ポリイミドフィルムの製造方法において、ジアミン成分として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び一般式化4

【0014】

【化4】



【0015】(R₁は、水素原子または1価の置換基である。)で表される芳香族ジアミンを含むジアミン成分を90モル%以上含有することにある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。FPC(フレキシブルプリント配線板)の製造工程におけるエッチング工程前後において、FPCの寸法変化を非常に小さくするには、ベースフィルムである樹脂フィルム、特にポリイミドフィルムを次の条件を満たすように製造することが必要である。

【0017】すなわち、MD方向に関しては、テンションによるフィルムの伸びとフィルムの熱膨張による伸びの和が銅箔の熱膨張による伸びと等しいことが必要であり、TD方向に関しては、テンションによりMD方向に延伸させられることによるフィルムの縮みと熱膨張による伸びの和が銅箔の熱膨張による伸びと等しいことが必要である。つまり、次式を満たすことが必要である。

【0018】MD方向：

(テンションによるフィルムの伸び) + (フィルムの熱膨張による伸び) = (銅箔の熱膨張による伸び)

TD方向：

(MD方向に延伸させることによるフィルムの縮み) + (フィルムの熱膨張による伸び) = (銅箔の熱膨張による伸び)

【0019】かかる条件を満たすためには、フィルムの線膨張係数に関して、MD方向に小さくTD方向に大きいこと、すなわちMD方向の線膨張係数(a)とTD方向の線膨張係数(b)の比(a/b)が0.2以上1.0未満、好ましくは0.2以上0.8以下、更に好ましくは0.25以上0.6以下であることが望ましい。なお、比(a/b)が0.2未満であってもよいが、事実上そのように異方性を持ったフィルムを製造することは困難である。ここで、線膨張係数は100～200℃における線膨張係数をいう。

10 【0020】MD方向の線膨張係数(a)については、銅の線膨張係数(約 $1.68 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)以下、すなわち $0.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上 $2.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、好ましくは $0.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上 $1.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、更に好ましくは $0.6 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上 $1.4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であることが好ましい。MD方向の線膨張係数(a)は $0.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満であってもよいが、線膨張係数の小さいフィルムは弾性率も大きくなり、テンションにより伸びないので、テンションによるフィルムの伸びとフィルムの熱膨張による伸びの和が銅箔の熱膨張による伸びよりもかなり小さくなるのであまり好ましくない。

20 【0021】このように、フィルムの線膨張係数をMD方向とTD方向によって異なる異方的にさせるためにはフィルム製造時に、フィルムをMD方向に1.0～1.5倍に、好ましくは1.1～1.4倍に、更に好ましくは1.1～1.3倍に延伸させるとともに、TD方向に0.5～0.99倍に、好ましくは0.6～0.9倍に、更に好ましくは0.6～0.8倍に延伸させることにより達成される。

30 【0022】更に本発明にかかる製造方法を具体的に説明すれば、ポリイミドフィルムやポリアミドフィルムなどの反応硬化型樹脂フィルムはそれらの前駆体がエンドレスベルトやキャストイングドラムなどに流延、塗布されて、少なくとも自己支持性を備える程度に反応硬化させられた後、ベルトなどから剥離させられる。次いで、剥離させられた自己支持性フィルムはフィルムの端部を保持して更に反応硬化させるとともに反応生成物や溶媒が蒸散させられる。その際、フィルムの厚さ方向だけでなくMD方向及びTD方向にフィルムが収縮させられるため、元の寸法に対してそれぞれ所定の倍率に延伸させられるのである。

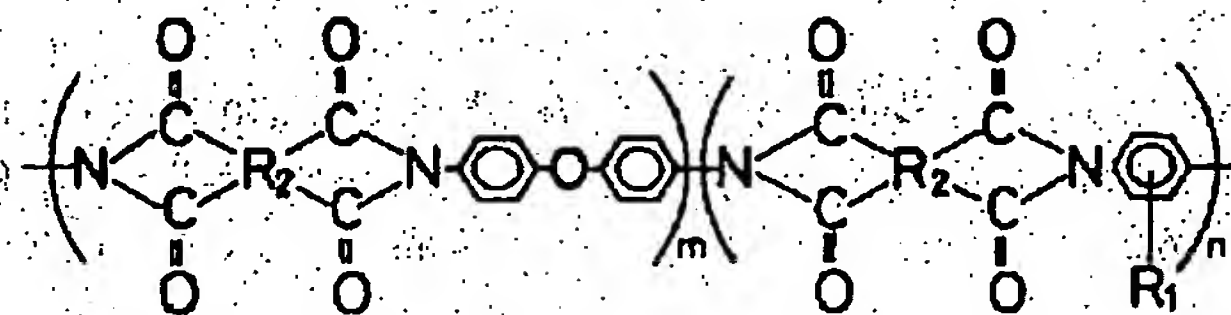
40 【0023】かかる製造方法により得られたフィルムの線膨張係数はMD方向とTD方向のそれぞれについて異なる値を備えていて、前述の式をほぼ満足させることができる。したがって、このフィルムを用いて製造されたFPCはエッチング工程の前後における寸法変化がほとんどなく、高密度実装が可能なFPCを得ることができる。

50 【0024】このようなMD方向とTD方向の線膨張係数がそれぞれ異なる樹脂フィルムや、またその製造方法はポリイミドフィルムやポリアミドフィルムに限定されず、反応硬化型樹脂フィルムに対して適用し得るもので

あるが、次に最も好ましい実施態様を示す。

【0025】本発明が適用される好ましいポリイミドフィルムは一般式化5

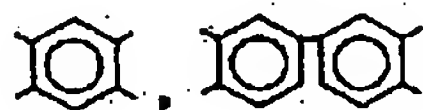
*【0026】
【化5】



【0027】(ただし、 R_2 は化6

【0028】

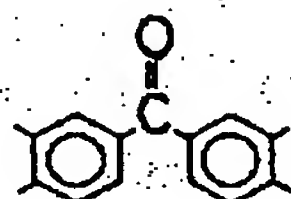
【化6】



【0029】又は化7

【0030】

【化7】



【0031】であり、 R_2 は水素原子または1価の置換基であり、 m, n は整数を表し、 $m/n=0.1 \sim 100$ の値をとる。)で表される反復単位を90%以上含むものが好ましい。

【0032】ここで、使用される芳香族テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸又はその酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はその酸二無水物である。しかし、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸又はその酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸又はその酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はその酸二無水物、あるいはそれらの酸のエステル化物、酸塩化物などの酸誘導体が一部使用されても良い。

【0033】ポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミック酸共重合体溶液を製造する具体例を以下に示すが、他のポリイミド共重合体を用いてもよい。但し、物性上以下のポリイミド共重合体を用いることが好ましい。

【0034】(1) 芳香族テトラカルボン酸二無水物(a)と芳香族ジアミン(b),(c)の和が実質等モルになるように極性溶媒中で反応させる方法。この方法によりランダム共重合体を得ることができる。

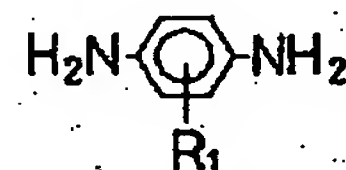
【0035】(2) 極性溶媒中に芳香族ジアミン(b)を取り、冷却しながら過剰の芳香族テトラカルボン酸二無水物(a)を一気に加え、両末端に酸無水物基を有する

10 プレポリマーとする。次いで、((a)-(b))モルに相当する芳香族ジアミン(c)を加える方法。この方法により反復単位が共重合体分子内において一定である共重合体を得ることができる。

【0036】ポリアミック酸を得るためには、他の方法を用いてもよく、また異種のポリアミック酸を混合してもよい。但し、(2)の方法で得たポリイミド共重合体を用いるのが物性上好ましい。

【0037】芳香族ジアミン成分として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと一般式化8

20 【0038】
【化8】



【0039】(R_1 は、水素原子または1価の置換基である。)で表される芳香族ジアミンが使用されるが、この一般式で示される芳香族ジアミンとしてはパラフェニレンジアミン、1,4'-ジアミノ-2-フルオロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2-クロロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2-ブロモ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2-メチル-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-3-フルオロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-3-クロロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-3-ブロモ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-3-メチル-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,6-ジフルオロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,6-ジクロロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,6-ジブロモ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,6-ジメチル-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,5-ジフルオロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,5-ジクロロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,5-ジブロモ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,5-ジメチル-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,3-ジフルオロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,3-ジクロロ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,3-ジブロモ-ベンゼン、1,4'-ジアミノ-2,3-ジメチル-ベンゼン等をあげることができる。これらの中では特にパラフェニレンジアミンが物性上好ましい。

【0040】しかしながら、一般式



(式中、 R は二価の有機基)で表される芳香族ジアミン化合物、たとえば、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミ

ノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノパラタ-フェニル-4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)メタン、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2,4'-ジアミノトルエン、メタフェニレンジアミン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロ-アントラセン、オルトトリジンスルホン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラアミン、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテルなどの多価アミン化合物の一部使用も可能である。

【0041】本発明の芳香族ポリイミドの製造において、重合反応で使用する有機極性溶媒としては、たとえばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, 又はp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。これらを単独に又は混合物として用いるのが好ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の使用も可能である。ポリアミック酸共重合体は上記の有機極性溶媒中に5~40重量%、好ましくは10~30重量%溶解されているのが取扱いの面からも好ましい。

【0042】本発明の芳香族ポリイミドは、その前駆体(芳香族ポリアミック酸)を有機極性溶媒に溶解させた溶液(ワニス)となし、その溶液を支持体であるエンドレスベルトあるいはキャリアフィルム上に流延し、溶媒を除去するために約50~150℃の温度で約1~60分間乾燥させ、自己支持性ポリアミック酸膜とされる。

【0043】ここで、支持体であるエンドレスベルトにワニスを流延する前に、イミド化を促進するために化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを混合させておいても良いし、あるいは加熱のみによりイミド化を行わせても良い。物性上、脱水剤と触媒量の第3級アミンを加える化学的脱水法の方が好ましい。なお脱水剤としては、たとえば無水酢酸などの脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などが挙げられる。また、触媒としては、たとえばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン、キノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0044】次に、自己支持性ポリアミック酸膜を支持体より引き剥した後、更にその自己支持性ポリアミック酸膜の端部をピンなどにより固定して50~550℃の温度で熱処理が施されながら、MD方向には1.0~1.5倍に、TD方向には0.5~0.99倍に延伸させられる。

【0045】その後、更に自己支持性ポリアミック酸膜を約100~550℃の温度範囲で徐々に加熱することによりイミド化させ、冷却後固定しているピンなどより取り外して、本発明の芳香族ポリイミド重合体フィルムが得られる。

【0046】以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、訂正を加えた態様で実施し得るものであり、いずれも本発明の範囲に入るものである。

【0047】以下に本発明の好ましい態様を実施例で説明するが、これらの実施例は本発明を説明するためのものであり、限定するためのものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。

【0048】

【実施例】以下の実施例および比較例において、以下の略号を用いる。

DMF:ジメチルホルムアミド

ODA:4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

PMDA:無水ピロメリット酸

p-PDA:パラフェニレンジアミン

BPDA:3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

【0049】

【実施例1】2リットルのセパラブルフラスコに所定量のDMFと、0.36モルのODAをとり、ODAが完全に

溶解するまで室温で攪拌した。この溶解液中に 0.6モルのPMDAを溶液の昇温を抑えながら徐々に添加し、プレポリマーを得た。なお、DMFの使用量はジアミノ化合物及び芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が18重量%となるようにした。次に、0.24モルのP-PDAをDMFに溶解させた20重量%の溶液を徐々に添加することにより、ポリアミック酸溶液を得た。

【0050】理論量より過剰の無水酢酸と触媒量の第3級アミンをポリアミック酸溶液に混合させた後で、ガラス板上にその溶液を流延塗布し、約80℃で約90秒間乾燥させた後、ポリアミック酸塗膜がガラス板より剥した。その膜を支持枠に固定して約100℃で約90秒間加熱した後、MD方向に 1.3倍に、TD方向に 0.6倍に延伸させ*

た。

【0051】次いで、延伸させた膜を約 250℃で約30秒間、約 300℃で約30秒間、約 400℃で約30秒間、約 450℃で約30秒間、約 500℃で約3分間加熱して、約25ミクロンのポリイミド共重合体膜を得た。

【0052】得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数を第1表に示す。

【0053】

【表1】

第 1 表

実施例	酸無水物成分	ジアミン成分 (モル比)	延伸倍率 MD/TD	エッチング前後 の寸法変化率 MD/TD (%)	線膨張係数 ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) MD/TD
実施例 1	PMDA	p-PDA/ODA 40/60	1.3/0.6	0.01/0.00	0.6/1.8
実施例 2	PMDA	p-PDA/ODA 40/60	1.2/0.8	0.04/0.07	0.7/1.3
実施例 3	PMDA	p-PDA/ODA 40/60	1.0/0.9	0.06/0.09	0.8/1.0
比較例 1	PMDA	p-PDA/ODA 40/60	1.0/1.0	0.06/0.14	0.8/0.8
実施例 4	BPDA	p-PDA/ODA 25/75	1.3/0.6	-0.03/0.03	1.3/2.3
比較例 2	PMDA	ODA	1.3/0.6	-0.12/0.04	2.5/4.0

ODA : 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

p-PDA : パラフェニレンジアミン

PMDA : 無水ピロメリット酸

BPDA : 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DMF : ジメチルホルムアミド

【0054】ただし、FPCのエッチング前後の寸法変化率はIPC-FC-241Aの方法に準じて測定した。また、線膨張係数は理学電気株式会社製、TAS-100型熱機械分析装置を用い、昇温速度10℃/分で100～200℃の温度範囲で測定し、次式数1

【0055】

【数1】

$$\text{線膨張係数} = \frac{\text{膨張して増加した長さ}}{23^\circ\text{Cの時の長さ} \times 100}$$

【0056】によって算出した。

【0057】

【実施例2】実施例1と同様にして、ポリイミド共重合体膜を得た。ただし、ガラス板から剥がしたポリアミック酸塗膜をMD方向に 1.2倍、TD方向に 0.8倍にそれぞれ延伸させてポリイミド共重合体膜を得た。

【0058】得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数

を第1表に示す。

【0059】

【実施例3】実施例1と同様にして、ポリイミド共重合体膜を得た。ただし、ガラス板から剥がしたポリアミック酸塗膜をMD方向に 1.0倍、TD方向に 0.9倍にそれぞれ延伸させてポリイミド共重合体膜を得た。

【0060】得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数を第1表に示す。

【0061】

【比較例1】実施例1と同様にしてポリイミド共重合体膜を得た。ただし、MD方向及びTD方向のいずれの方向にも原寸法に保持させた。同様に、得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数を第1表に示す。

【0062】

【実施例4】2リットルのセバラブルフラスコにDMFを入れ、その中にODAとp-PDAをモル比が25:75になるようにとり、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温で攪拌した。次に、BPDAで重合させ、18重量%のポリアミック酸共重合体溶液を得た。このポリアミック酸共重合体溶液を用い、実施例1と同様の方法で約25ミクロンのポリイミド共重合体膜を得た。

【0063】同様に、得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数を第1表に示す。

【0064】

【比較例2】実施例1と同様の方法を用い、DMF中のODAとPMDAを共重合させ、18重量%のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を用い、実施*

*例1と同様の方法で約25ミクロンのポリイミド共重合体膜を得た。同様に、得られたポリイミド共重合体膜によりフレキシブルプリント配線板(FPC)を作成し、エッチング前後の寸法変化率を調べた。その結果と、ポリイミド共重合体膜のMD方向とTD方向それぞれの線膨張係数を第1表に示す。

【0065】

【発明の効果】本発明による樹脂フィルム、特にポリイミドフィルムはフィルムの機械的送り方向における線膨張係数と機械的送り方向と直交する方向の線膨張係数とを所定の範囲内に異ならしめているため、フレキシブルプリント配線板(FPC)の製造工程におけるエッチング工程前後の寸法変化が小さく、特に高密度実装用フレキシブルプリント配線板用フィルムのベースフィルムとして非常に有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 79:08

(72)発明者 碓 淳一

滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学
工業株式会社滋賀工場内